

Attorney Docket No.: Heraeus 384-WCG
P09901 US



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s) : Dr. Matthias SCHAUB, Michael FRECKMANN and Holger URBAS

Serial No. : To Be Assigned

Filed : Herewith

For : THE USE MIXTURES AS IMPRESSION OR DOUBLING COMPOSITIONS IN THE DENTAL AREA

Art Unit : To Be Assigned

Examiner : To Be Assigned

January 22, 2002

BOX PATENT APPLICATION
Hon. Assistant Commissioner For Patents
Washington, D.C. 20231

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

SIR:

Transmitted herewith is a certified copy of the following application, the foreign priority of which has been claimed under 35 USC 119:

<u>Country</u>	<u>Serial Number</u>	<u>Filing Date</u>
Germany	101 04 079.2	January 29, 2001

It is submitted that this certified copy satisfies all of the requirements of 35 USC 119, and the right of foreign priority should therefore be accorded to the present application.

CONDITIONAL PETITION FOR EXTENSION OF TIME

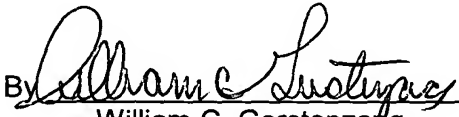
If any extension of time for this response is required, Applicant requests that this be considered a petition therefor. Please charge the required petition fee to Deposit Account No. 14-1263.

ADDITIONAL FEE

Please charge any insufficiency of fees, or credit any excess, to Deposit Account No. 14-1263.

Respectfully submitted,

NORRIS McLAUGHLIN & MARCUS, P.A.

By 
William C. Gerstenzang
Reg. No. 27,552

WCG:gb
220 East 42nd Street
30th Floor
New York, New York 10017
(212) 808-0700

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that the foregoing Transmittal of Priority Document is being deposited with the United States Postal Service as Express Mail Label No. EL867733089US in an envelope addressed to: BOX PATENT APPLICATION, Hon. Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231, on the date indicated below:

Date: 1/22/02

By 



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 04 079.2

Anmeldetag: 29. Januar 2001

Anmelder/Inhaber: Heraeus Kulzer GmbH & Co KG,
Hanau/DE

Bezeichnung: Verwendung von Mischungen als Abform- oder
Dubliermassen im Dentalbereich

IPC: A 61 K, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Juli 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag

Stech

Patentanmeldung

Heraeus Kulzer GmbH & Co.KG

Verwendung von Mischungen als Abform- oder Dubliermassen im Dentalbereich

Patentanspruch

1. Verwendung von Mischungen, enthaltend

- A) alkoxysilylfunktionelle Polyether mit linearer oder verzweigter Hauptkette mit einem mittleren Molekulargewicht (M_n) von 800 – 20000, mit einem Gehalt an Polyethergruppen von 20 – 95 %, einem Gehalt an Alkoxysilylgruppen $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ von 0,2 – 25 %, wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander H, alkyl oder alkoxy bedeuten, einem Gehalt an Urethangruppen von 0 – 10 % oder einem Gehalt an Harnstoffgruppen von 0 – 10 %, und
- B) eine Mischung, enthaltend Wasser und organische und/oder anorganische Säuren in Gewichtsverhältnissen von 1 : 0,01 bis 1 : 40, als Abform- oder Dubliermassen im Dentalbereich.

Patentanmeldung

Heraeus Kulzer GmbH & Co.KG

Verwendung von Mischungen als Abform- oder Dubliermassen im Dentalbereich

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Mischungen als Abform- oder Dubliermassen im Dentalbereich.

Abformmassen, die im Dentalbereich Anwendung finden, sind an sich bekannt (siehe R. G. Craig, Restorative Dental Materials, The C. V. Mosby-Comp. St. Louis, Toronto, London, 1980, S 1979 ff). An derartige Materialien werden insgesamt sehr hohe Anforderungen gestellt:

1. Angenehmer Geruch, Geschmack und ästhetisches Aussehen.
2. Die Massen dürfen keine toxischen oder irritierenden Bestandteile enthalten.
3. Die Massen müssen eine mehrmonatige Lagerstabilität aufweisen.
4. Die Massen müssen wirtschaftlich herstellbar sein und eine präzise Abformung ergeben.
5. Die Massen müssen leicht zu handhaben sein.
6. Die Härtecharakteristik muss den klinischen Erfordernissen entsprechen.
7. Die ausgehärteten Massen müssen elastisch sein und dürfen sich nicht unter Zugbeanspruchung bleibend verformen.
8. Die ausgehärteten Massen müssen eine ausreichende Druckfestigkeit besitzen und dürfen nicht brechen.
9. Die ausgehärteten Massen müssen bei Raumtemperatur und normaler Luftfeuchtigkeit solange dimensionsstabil sein, dass in angemessener Zeit exakte Gipsabdrücke hergestellt werden können.
10. Die ausgehärteten Massen dürfen keine Gipsschädigung hervorrufen und müssen mit anderen Abformmassen kompatibel sein.

Abformmassen auf Basis alkoxysilylfunktionalisierter Polyether werden in EP 0 269 819 B1 beschrieben.

Dort wird die Verwendung von Mischungen offenbart, enthaltend

- A) ein Ether-, Urethan-, Harnstoffgruppen und Alkoxysilylendgruppen enthaltendes Polyadditionsprodukt mit einer überwiegend linearen Molekülstruktur, ausschließlich aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether-, Urethan- und Harnstoffsegmenten und einem mittleren Molekulargewicht M_n von 800 – 2000, gekennzeichnet durch
- a) einen Gehalt von Polyethergruppen von 25 – 90 Gewichts-%,
 - b) einen Gehalt von Urethangruppen ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) von 0,5 – 10 Gewichts-%,
 - c) einen Gehalt von Harnstoffgruppen ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$) von 0,5 – 10 Gewichts-% und
 - d) endständige Gruppen der Formel $-\text{NR}-(\text{CH}_2)_n-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$,
 worin n die Zahlen 1 bis 6 darstellt,
 R Wasserstoff oder $-(\text{CH}_2)_n-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ bedeutet,
 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$ unabhängig voneinander C1 – C4-Alkoxy bedeuten, wobei der Gehalt der endständigen Alkoxysilylgruppen $-\text{SiR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 1 – 25 Gewichts-% beträgt und
- B) eine Abmischung, enthaltend Wasser und organische und/oder anorganische Säuren in Gewichtsmengenverhältnissen von 1 : 0,01 bis 1 : 40, als Abform- oder Dubliermassen im Dentalbereich.

Diese Systeme erfüllen jedoch nicht alle der oben genannten Anforderungen im wünschenswerten Ausmaß.

Insbesondere sind diese Abformmassen durch mehrstufige aufwendige Verfahren zu synthetisieren, wobei darüber hinaus die Produkte hochviskos sind, da Diisocyanate mit Dihydroxypolyethern umgesetzt werden, wobei es zwangsläufig zu einem Anstieg des mittleren Molekulargewichts (M_n) und damit auch zu einem Anstieg der Viskosität kommt. Damit sind die Möglichkeiten der Formulierung pastöser Massen mit den aus dem Stand der Technik bekannten Polyadditionsprodukten stark eingeschränkt, da entweder hohe Verdünnergehalte oder geringe Füllstoffgehalte eingestellt werden müssen, um verarbeitbare – also nicht zu hochviskose – Massen zu erhalten.

Schließlich zeigen die Abformmassen auf Basis der in EP 0 269 819 B1 beschriebenen Polyadditionsprodukte bei Abmischung mit Wasser und Säure eine ungünstige Aushärtungskinetik, die durch eine kurze Verarbeitungszeit und gleichzeitig durch eine lange Abbindezeit gekennzeichnet ist.

In DE 44 39 769 werden Kunststoffe offenbart mit mindestens einem Silan-, Ether- und Urethangruppen enthaltenden Polyadditionsprodukt mit einer überwiegend linearen Molekülstruktur mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Ether- oder Urethansegmenten und einem Zahlenmittel der Molmasse im Bereich von 800 bis 20000, wobei das Polyadditionsprodukt die folgenden Merkmale aufweist:

a) einen Gehalt an Polyethergruppen von 20 bis 90, insbesondere 50 bis 80 Gew.-Teilen, auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt;

b) einen Gehalt an Urethangruppen der Formel I



von 0,5 bis 10, insbesondere von 1 bis 8 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Polyadditionsprodukt;

c) sowie einen Gehalt an endständig angeordneten Alkoxysilylgruppen der Formel II



in der

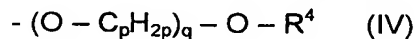
m eine Zahl im Bereich von 1 bis 6, insbesondere 3,

R Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel (III)



mit den hier angegebenen Bedeutungen für m, R¹, R² und R³, und

mindestens eine der Gruppen R¹, R² und R³ eine Gruppe der Formel IV



in der

p eine Zahl im Bereich von 2 bis 4, insbesondere 3, und

q eine Zahl im Bereich von 1 bis 100, insbesondere von 2 bis 4 sowie

R⁴ eine Alkyl-, Aralkyl-, Vinyl-, Vinylcarbonyl-, alpha-Methylvinylcarbonyl- oder beta-Methylvinylcarbonylgruppe ist,

bedeuten,

wobei die restlichen Gruppen R¹, R² und R³ Methyl, Ethyl oder C₁- bis C₄-Alkoxy bedeuten, soweit sie nicht Gruppen der obigen Definitionen sind,

und die Kunststoffe weiterhin mindestens einen Katalysator für die Kondensation der Silangruppen enthalten.

Nachteil dieser Systeme ist ebenfalls ein aufwendiges mehrstufiges Herstellverfahren, das einen Umesterungsschritt, kommerziell erhältlicher Silane mit Verbindungen der Struktur H-(O-

$C_pH_{2p})_q-O-R^4$ erfordert. Ein weiterer Nachteil dieser Systeme ist das hohe toxische Potential der im Laufe der Abbindereaktion freigesetzten Gruppen der allgemeinen Formel $H-(O-C_pH_{2p})_q-O-R^4$.

Problem der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile der bekannten Abformmassen auf Basis alkoxysilylfunktioneller Polyether zu vermeiden, also insbesondere Abformmassen auf Basis kommerziell erhältlicher oder einfach (vorzugsweise in einem Reaktionsschritt) zu synthetisierender, niedrigviskoser (Viskosität < 50 Pas) alkoxysilylfunktioneller Polyether zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine günstige Abbindekinetik (d. h. Verarbeitungszeiten im Bereich von 2 bis 3 Minuten bei Aushärtezeiten von < 4 Minuten) also durch ein sogenanntes Snap-Set-Verhalten (langsame Induktionszeit von bis zu mehreren Minuten und anschließend sehr schnelles Abbinden) auszeichnen.

Dieses Problem wird erfindungsgemäß durch eine Verwendung nach Anspruch 1 gelöst.

Hierbei handelt es sich um die Verwendung von Mischungen, enthaltend.

- A) alkoxysilylfunktionelle Polyether mit linearer oder verzweigter Hauptkette mit einem mittleren Molekulargewicht (M_n) von 800 – 20000, mit
 - einem Gehalt an Polyethergruppen von 20 – 95 %,
 - einem Gehalt an Alkoxysilylgruppen $-SiR^1R^2R^3$ von 0,2 – 25 %,
 - wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander H, alkyl oder alkoxy bedeuten,
 - einem Gehalt an Urethangruppen von 0 – 10 % oder einem Gehalt an Harnstoffgruppen von 0 – 10 %,
 - und
- B) eine Mischung, enthaltend Wasser und organische und/oder anorganische Säuren in Gewichtsverhältnissen von 1 : 0,01 bis 1 : 40, als Abform- oder Dubliermassen im Dentalbereich.

Erfindungsgemäß eingesetzte alkoxysilylfunktionelle Polyether sind zum Teil kommerziell erhältlich, z.B. MS Polymer der Kanaka Corporation. Hierbei handelt es sich um Polypropylenoxidderivate, die mit Methyldimethoxysilylresten funktionalisiert sind (z. B. MS Polymer S303H).

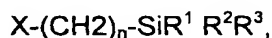
Weiterhin können erfindungsgemäß eingesetzte Polyether hergestellt werden, in dem lineare oder verzweigte Polyether-Polyole bzw. lineare oder verzweigte aminoendständige Polyether mit geeignet funktionalisierten Alkoxysilanen und gegebenenfalls Polyisocyanaten bei Tempe-

raturen von 20 - 150°C umgesetzt werden. Hierbei kann die Verwendung eines Katalysators erforderlich sein.

Geeignet zur Herstellung der erfindungsgemäßen alkoxysilylfunktionellen Polyether sind z. B. Polyether-Polyole, die aus der Polyurethan-Herstellung bekannt sind (z. B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 21, S. 665 - 717, VCH Publishers Inc. 1992; oder US 5,672,652,). Hierbei handelt es sich um Verbindungen, die durch Polymerisation von Epoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von BF₃ oder durch Anlagerung dieser Epoxide gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander an Starterkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Alkohole, Glykole, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zucker, Ethylendiamin, Diethylentriamin etc., hergestellt werden. Vielfach sind solche Polyether bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 % bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyether) primäre OH-Gruppen aufweisen. Besonders bewährt haben sich Polyether, die durch die sogenannte DMC-Katalyse, z. B. mit Zinkhexacyanokobaltat (US-A 3, 278, 457) hergestellt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die eingesetzten Polyether-Polyole ein Molekulargewicht (Mn) von etwa 1000 bis etwa 15000 auf und zeichnen sich durch eine OH-Funktionalität von etwa 1,5 bis 4 aus.

Geeignet zur Herstellung der erfindungsgemäßen alkoxysilylfunktionellen Polyether sind weiterhin sogenannte amino-terminierte Polyether, die ebenfalls aus dem Bereich der Polyurethan-Herstellung bekannt sind. Amino-terminierte Polyether werden ausgehend von Polyether-Polyolen durch Austausch der OH-Gruppen gegen Ammoniak oder primäre Amine erhalten (z. B. US 3 847 992). Zur Herstellung von amino-terminierten Polyethern können im Prinzip die oben aufgeführten Polyether-Polyole als Ausgangsverbindungen eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die eingesetzten amino-terminierte Polyether ein Molekulargewicht (Mn) von etwa 500 bis etwa 15000 und eine Amino-Funktionalität von etwa 2 bis 4 auf.

Geeignete funktionalisierte Alkoxysilane zur Herstellung der erfindungsgemäßen alkoxysilylfunktionalisierten Polyether zeichnen sich durch folgende Struktur aus:



dabei steht X für eine mit einer Hydroxy- oder Aminogruppe reaktionsfähige Gruppe, n steht für eine Zahl von 1 bis 8, und R^1 , R^2 und R^3 bedeuten unabhängig voneinander H, alkyl, oder alkoxy. Bevorzugte Alkoxysilane sind 3-Isocyanatopropyl-triethoxysilan und 3-Isocyanatopropyl-trimethoxysilan.

Geeignete Polyisocyanate sind die aus der Polyurethan-Chemie bekannten aliphatischen Systeme wie Ethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecathylendiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat), N-Isocyanatohexylaminocarbonyl-N,N'-bis-(isocyanatohexyl)harnstoff, 1,1-Methylen-bis-(4-isocyanatocyclohexan), 4,4'-diisocyanatodicyclohexylmethan, 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)hexahydro-1,3,5-triazin oder 2,4,6-Trioxo-1,3,5-tris(5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexylmethyl)hexahydro-1,3,5-triazin.

Vorzugsweise werden beim erfindungsgemäßen Verfahren cycloaliphatische bzw. gemischt aliphatisch-cycloaliphatische Polyisocyanate eingesetzt. Besonders bevorzugt ist 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat).

Geeignete Katalysatoren zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten alkoxysilylfunktionalisierten Polyether sind ebenfalls aus der Polyurethan-Chemie bekannt (z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 21, S. 665 - 717, VCH Publishers Inc. 1992). Dabei handelt es sich z.B. um Lewis-Basen, wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) oder 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) oder Lewis-Säuren wie Dibutylzinndilaurat (DBTL) oder Zinn-dioctoat. Bevorzugt ist die katalysatorfreie Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten alkoxysilylfunktionalisierten Polyether.

Durch die Abmischung von alkoxysilylfunktionalisierten Polyethern (Komponente A) mit Wasser und organischen und/oder anorganischen Säuren in Gewichtsverhältnissen von 1 : 0,1 bis 1 : 40 (Komponente B) werden elastomere Produkte erhalten, die in hervorragender Weise als Abform- oder Dubliermassen im Dentalbereich verwendet werden können.

Sowohl die Komponente A als auch die Komponente B können weitere übliche Hilfs- oder Zuschlagsstoffe zur Formulierung von pastösen Produkten enthalten. Unter Hilfs- und/oder Zuschlagsstoffen versteht man beispielsweise Verdünner, wie aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ether, Polyether, Ester, Polyester, Füllstoffe, z.B. Quarzmehle,

Cristobalithmehle, Calciumsulfat, Diatomeenerde, Silikate, gefälltes oder pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid mit unbeladener oder beladener Oberfläche. Additive Farbstoffe; Geruchs- und Geschmacksstoffe, Emulgatoren, Stabilisatoren,

Die Herstellung von elastomeren Abformungen auf Basis der erfindungsgemäßen Abformmassen kann in der dem Fachmann bekannten Weise erfolgen, wobei die Abmischung der Komponenten A und B per Hand oder mit Auto-Mixsystemen erfolgen kann. Für den Anwender sind die Parameter Verarbeitungszeit und Abbindezeit sehr wichtige Kenngrößen eines Abformmaterials. Erwünscht ist, dass bei einer praktikablen Verarbeitungszeit, die meist im Bereich weniger Minuten liegt eine Abbindezeit eingestellt werden kann, die nur wenig über der Verarbeitungszeit liegt. Die Abbindecharakteristik elastomerer Abformmassen lässt sich z. B. mittels rheometrischer Methoden quantifizieren. Durch Messungen mittels Oszillationsrheometrie lassen sich die Beträge von Speichermodul G' (als Maß für den elastischen Anteil eines Abformmaterials) und von Verlustmodul G'' (als Maß für den viskosen Anteil eines Abformmaterials) ermitteln. Weiterhin gilt $\tan \delta = (G''/G')$. Durch Beobachtung des Aushärtungsverlaufs in Abhängigkeit von der Zeit nach Mischbeginn mittels Oszillationsrheometrie lassen sich die Zeiten ermitteln, bei denen gilt $G' = G''$, oder $\delta = 45^\circ$ (t_1) und $\delta = 10^\circ$ (t_2); dabei kann t_1 als Verarbeitungszeit und t_2 als Aushärtezeit des Abformmaterials interpretiert werden. Das Verhältnis t_2/t_1 kann als Größe zur Charakterisierung der Abbindekinetik betrachtet werden. Je näher dieser Quotient an 1, desto günstiger ist das Abbindeverhalten in Richtung „Snap-Set“ eingestellt. Während für Abformmassen auf Basis alkoxysilylfunktioneller Polyether entsprechend dem Stand der Technik ein Verhältnis t_2/t_1 im Bereich von 1,7 - 2,0 gefunden wird, kann bei den erfindungsgemäßen Systemen ein Verhältnis t_2/t_1 von 1,2 - 1,3 erreicht werden.

Es ist äußerst überraschend, dass die erfindungsgemäßen Abformmassen sich gegenüber dem Stand der Technik durch eine wesentlich günstigere Abbindekinetik auszeichnen.

Beispiele

Beispiel 1:

Synthese von alkoxysilylfunktionalisierten Polyethern aus Polyetherpolyolen Allgemeine Vorschrift:

300 g eines Polyether-Polyols werden für 1 Stunde bei 10 mbar und 100 °C entwässert. Danach werden pro Mol Hydroxygruppe 1 Mol Isocyanatopropyltriethoxysilan zugefügt und anschlie-

ßend 1 Tropfen Dibutylzinndilaurat zugesetzt. Der Ansatz wird bei 100°C solange gerührt, bis keine Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. (s. Tabelle 1, A1 - A5).

Beispiel 2:

Synthese von alkoxysilylfunktionalisierten Polyethern aus aminoendständigen Polyethern

Allgemeine Vorschrift:

300 g eines aminoendständigen Polyethers werden für eine Stunde bei 10 mbar und 100°C entwässert. Nach Abkühlen auf 60 °C wird ein Gemisch aus Isocyanatopropyltrialkoxysilan, Isophorondiisocyanat und Cyclohexylisocyanat über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft, so dass das molare Verhältnis von Aminogruppen zu Isocyanatgruppen 1 : 1 beträgt. Der Ansatz wird bei 60 °C noch solange nachgerührt, bis keine Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind (s. Tabelle 1, A7 - A11).

Vergleichsbeispiel:

Die Synthese eines linearen Poly(ether-urethan-harnstoff)-Polyadditionsproduktes gemäß EP 0 269 819 B1, Beispiel 3, erforderte zwei Reaktionsschritte und führt zu einem sehr hochviskosen Endprodukt (s. Tabelle 1, V1).

Beispiel 3:

Formulierung der Katalysator-Komponente B

In einem Mischwerk werden

32,2 %	Poly(propylenoxid)-diol (MW 2000)
2,8%	Paraffin
0,3%	Emulgator
59,2%	Quarzmehl
3,2%	pyrogene Kieselsäure
2,3%	einer 16%igen wässrigen Lösung von p-Toluolsulfonsäurehydrat

in der angegebenen Reihenfolge zu einer homogenen pastösen Masse gemischt. Die Mischzeit beträgt 30 Minuten bei 50 U/min.

Beispiel 4:

Die in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen alkoxysilyl-endständigen Polyether und kommerziell erhältliche alkoxysilyl-endständigen Polyether werden als Komponente A im Gewichts-

Verhältnis 1 : 1 mit der Katalysator-Komponente B intensiv vermischt. Nach einigen Minuten erhält man ein zu einem elastischen Material vernetztes Produkt.

Beispiel 5:

Formulierung einer dentalen Abformmassen

In einem Mischwerk werden

19,1 %	A10
19,1 %	Verdünner
54,5 %	Füllstoff (Quarzmehl)
4,0 %	Paraffin
3,8 %	Polyethylen-Faser

zu einer pastösen Masse homogenisiert (Komponente A).

Die Komponenten A und B werden im Gewichts-Verhältnis 8:1 für 30s intensiv vermischt.

Die physikalische Charakterisierung der Abformmasse nach ISO 4823 liefert folgende Ergebnisse:

Viskosität	153,6
Verarbeitungszeit [min]	1,8
Aushärtezeit [min]	2,4
Aushärtezeit/Verarbeitungszeit	1,3
Rückstellung nach Verformung [%]	97,7
Dimensionsänderung [%]	0,45
Shore A-Härte (1 Stunde)	52

Vergleichsbeispiel:

In einem Mischwerk werden

19,1 %	V 1
19,1 %	Verdünner
54,5 %	Füllstoff (Quarzmehl)
4,0 %	Paraffin
3,8 %	Polyethylen-Faser

zu einer pastösen Masse homogenisiert (Komponente A).

Die Komponenten A und B werden im Gewichts-Verhältnis 5 : 1 für 30 Sekunden intensiv vermisch. Die Untersuchungen zur Abbindekinetik und die physikalische Charakterisierung der Abformmasse nach ISO 4823 liefern folgende Ergebnisse:

Viskosität (23°C, 3s 1) [Pas]	275
Verarbeitungszeit [min]	2,2
Aushärtezeit [min]	3,8
Aushärtezeit/Verarbeitungszeit	1, 7
Rückstellung nach Verformung [%]	98
Dimensionsänderung [%]	0,36
Shore A-Härte (1 h)	51

Tabelle 1

Produkt	Polyether	Silan	Diisocyanat	Monoisocyanat	Urethangehalt [%]	Harnstoffgehalt [%]	Alkoxysilangehalt [%]	Viskosität [Pas] (23°C, 3s ⁻¹)	
A1	Poly(propylenoxid)-triol, Mn = 6000	3-Isocyanato-propyltriethoxy silan: 37,12g	-	-	2,6	0	7,3	2,8	
A2	Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid)-tetrol, Mn = 15000	3-Isocyanato-propyltriethoxy silan: 20,77g	-	-	1,5	0	4,3	2,5	
A3	Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid)-triol, Mn = 6200	3-Isocyanato-propyltriethoxy silan: 37,22g	-	-	2,5	0	7,3	2,5	
A4	Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid)-triol, Mn = 3000	3-Isocyanato-propyltriethoxy silan: 77,14g	-	-	4,7	0	13,5	1,2	
A5	Poly(tetrahydrofuran)-diol, Mn = 2900	3-Isocyanato-propyltriethoxy silan: 52,14g	-	-	3,5	0	9,8	7,5	
A6	Kaneka S303H				0	0	unbekannt	12	
A7	Poly(propylenoxid)-triamin, Mn = 5000	3-Isocyanato-propyltriethoxy silan: 40,10g	-	-	0	3,1	7,8	5,1	
A8	Poly(propylenoxid)-diamin, Mn = 2000	3-Isocyanato-propyltriethoxy silan: 77,44g	-	-	0	4,6	13,5	4,0	

A9	Poly(propylenoxid)- triamin, Mn = 5000	3-Isocyanato- propyltrimethox ysilan: 37,20g	-	-	0	3,1	6,5	16	
A10	Poly(propylenoxid)- triamin, Mn = 5000	3-Isocyanato- propyltriethoxy silan: 30,50g	Isophorondiisoc yanat: 4,08g	-	0	3,1	6,0	25	
A11	Poly(propylenoxid)- triamin, Mn = 5000	3-Isocyanato- propyltriethoxy silan: 20,97g	Isophorondiisoc yanat: 3,38g	Cyclohexylisoc yanat: 5,17g	0	3,2	4,2	29	
V1	Poly(ethylenoxid-co- propylenoxid)-diol, Mn = 3000	3-Aminopro- pyltriethoxysila n: 22,22g	Isophorondiisoc yanat: 33,67g	-	3,3	1,6	4,6	160	

Zusammenfassung

Verwendung von Mischungen, enthaltend

- A) alkoxysilylfunktionelle Polyether mit linearer oder verzweigter Hauptkette mit einem mittleren Molekulargewicht (M_n) von 800 – 20000, mit
einem Gehalt an Polyethergruppen von 20 – 95 %,
einem Gehalt an Alkoxysilylgruppen $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ von 0,2 – 25 %, wobei R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander H, alkyl oder alkoxy bedeuten, einem Gehalt an Urethangruppen von 0 – 10 % oder einem Gehalt an Harnstoffgruppen von 0 – 10 %, und
- B) eine Mischung, enthaltend Wasser und organische und/oder anorganische Säuren in Gewichtsverhältnissen von 1 : 0,01 bis 1 : 40, als Abform- oder Dubliermassen im Dentalbereich.

Deutsches Patent- und Markenamt

München, den 5. November 2001

Telefon: (0 89) 21 95 - 2808

Aktenzeichen: 101 04 079.2-42

Deutsches Patent- und Markenamt · 80297 München

Heraeus Holding GmbH

- Schutzrechte -

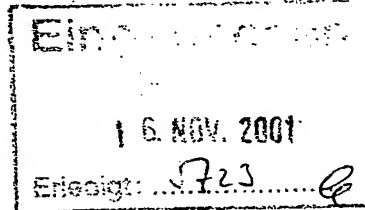
Heraeusstr. 12-14

63450 Hanau

Anmelder:

Heraeus Kulzer
GmbH & Co. KG

Ihr Zeichen: P09901 dE



Bitte Aktenzeichen und Anmelder bei
allen Eingaben und Zahlungen angeben

Zutreffendes ist angekreuzt ☒ und/oder ausgefüllt

T: 14.03.02 wot.

Prüfungsantrag, wirksam gestellt am 14. Februar 2001

Eingabe vom

eingegangen am

Die Prüfung der oben genannten Patentanmeldung hat zu dem nachstehenden Ergebnis geführt.

Zur Äußerung wird eine Frist von

4 Monat(en)

gewährt, die mit der Zustellung beginnt.

Für Unterlagen, die der Äußerung gegebenenfalls beigelegt werden (z.B. Beschreibung, Beschreibungsteile, Patentansprüche, Zeichnungen), sind je zwei Ausfertigungen auf gesonderten Blättern erforderlich. Die Äußerung selbst wird nur in einfacher Ausfertigung benötigt.

Werden die Beschreibung, die Patentansprüche oder die Zeichnungen im Laufe des Verfahrens geändert, so hat der Anmelder, sofern die Änderungen nicht vom Deutschen Patent- und Markenamt vorgeschlagen sind, im Einzelnen anzugeben, an welcher Stelle die in den neuen Unterlagen beschriebenen Erfindungsmerkmale in den ursprünglichen Unterlagen offenbart sind.

- 2 -

Hinweis auf die Möglichkeit der Gebrauchsmusterabzweigung

Der Anmelder einer nach dem 1. Januar 1987 mit Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland eingereichten Patentanmeldung kann eine Gebrauchsmusteranmeldung, die den gleichen Gegenstand betrifft, einreichen und gleichzeitig den Anmeldetag der früheren Patentanmeldung in Anspruch nehmen. Diese Abzweigung (§ 5 Gebrauchsmustergesetz) ist bis zum Ablauf von 2 Monaten nach dem Ende des Monats möglich, in dem die Patentanmeldung durch rechtskräftige Zurückweisung, freiwillige Rücknahme oder Rücknahmefiktion erledigt, ein Einspruchsverfahren abgeschlossen oder - im Falle der Erteilung des Patents - die Frist für die Beschwerde gegen den Erteilungsbeschluss fruchtlos verstrichen ist. Ausführliche Informationen über die Erfordernisse einer Gebrauchsmusteranmeldung, einschließlich der Abzweigung, enthält das Merkblatt für Gebrauchsmusteranmelder (G 6181), welches kostenlos beim Patent- und Markenamt und den Patentinformationszentren erhältlich ist.

**Annahmestelle und
Nachtbrieffkasten
nur
Zweibrückenstraße 12**

Hauptgebäude
Zweibrückenstraße 12
Zweibrückenstraße 5-7 (Breiterhof)
Markenabteilungen:
Cincinnatistraße 64
81534 München

Hausadresse (für Fracht)
Deutsches Patent- und Markenamt
Zweibrückenstraße 12
80331 München

Telefon (089) 2195-0
Telefax (089) 2195-2221
Internet: <http://www.dpma.de>

Bank:
Landeszentralbank München
Kto.Nr.: 700 010 54
BLZ 700 000 00

P 2401.1
08.00
02/01

S-Bahnanschluss im
Münchner Verkehrs- und
Tarifverbund (MVV):



Zweibrückenstr. 12 (Hauptgebäude)
Zweibrückenstr. 5-7 (Breiterhof)
S1 - S8 Haltestelle Isartor

Cincinnatistraße:
S2 Haltestelle Fasangarten
Bus 98 / 99 (ab S-Bahnhof Giesing) Haltestelle Cincinnatistraße

Der Prüfung wird der am 29. Januar 2001 eingereichte Patentanspruch 1 zugrunde gelegt.

Die vorliegende Anmeldung betrifft die Verwendung von Mischungen enthaltend A) alkoxy-silylfunktionelle Polyether mit einem Gehalt an Ethergruppen sowie einem Gehalt an Alkoxy-silylgruppen-SIR¹R²R³ und B) eine Mischung enthaltend Wasser und organische und/oder anorganische Säuren als Abform- und Dubliermassen im Dentalbereich.

Der Gehalt an Urethan- und Harnstoffgruppen ist fakultativ, da eine Angabe, dass eine der beiden Gruppen vorkommen muss, nicht vorliegt. In den Beispielen wird allerdings stets ein Isocyanatoalkylsilan eingesetzt.

Die Ausdrücke „Gehalt an“ und „enthaltend“ bedeuten, dass beliebige weitere Gruppen bzw. Bestandteile vorhanden sein können.

Es werden folgende Druckschriften in Betracht gezogen:

- (1) DE 199 42 467 A1
- (2) EP 0 269 819 B1
- (3) EP 0 939 107 A2
- (4) DE 44 39 769 A1.

Die nachveröffentlichte Druckschrift (1) beschreibt dentale Abformmassen, in denen die Aktivator-Komponente einen eine Alkoxy-silylgruppe aufweisenden Polyether oder ein Polyether-Polyadditionsprodukt enthält. Es stellt sich die Frage, wie sich eine Mischung, die das in Beispiel 4 von (1) genannte Polyadditionsprodukt enthält, von der anmeldungsgemäß verwendeten Mischung unterscheidet.

Die Abformmassen nach (2) (vgl. Seite 3) und (3) (vgl. Beispiel 3) enthalten Polyadditionsprodukte von Dihydroxypolyetheren, die mit Diisocyanaten umgesetzt werden, worauf die erhaltenen Prepolymere mit Alkoxy-silylmonoaminen umgesetzt werden. Die Konsistenz der dieses Produkt enthaltenden Aktivatorkomponente lässt sich von dünnfließend bis pastenförmig einstellen (vgl. (3), Seite 3, Zeile 48).

Ferner wird in der Druckschrift (4) dieses Polyadditionsprodukt verwendet.

Nachdem anmeldungsgemäß beliebige weitere Gruppen in dem Polyether vorhanden sein können, ist auch eine $\text{NR}-(\text{CH}_2)_n$ -Gruppe nicht ausgeschlossen, so dass eine klare Abgrenzung zu (2) bis (4) in Frage gestellt ist.

Zu den in den Beispielen 1 und 2 eingesetzten Polyether-Polyolen wird keine Molmasse angegeben, so dass unklar ist, ob sie unter den Anspruch 1 fallen. Die Molmasse könnte nachträglich eingefügt werden.

Mit den vorliegenden Unterlagen ist aus diesen Gründen eine Patenterteilung noch nicht möglich.

Prüfungsstelle für Klasse A 61 K

Dr. Bader

Anlage: Abl. v. 4 Entgegenhaltungen

wa

Ausgefertigt

Walter
Reg. Angestellte

